

К МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОГО ФЕНАНТРЕНА И ПОДГОТОВКИ ЕГО ДЛЯ ОЗОНИРОВАНИЯ

В. П. ШАБРОВ, А. Г. ПЕЧЕНКИН, В. Д. ВОЛКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

При исследовании процесса озонирования технического фенантрена необходимо знать содержание фенантрена в исходном сырье для расчета выхода продуктов реакции, а в случае, если еще известно содержание антрацена и карбазола, то можно рассчитать продолжительность процесса озонирования. Описаны хроматографические и спектральные методы анализа чистого и технического фенантрена [1, 2].

В основе известных химических способов лежит методика анализа, предложенная Хмелевским и Левиным, по которой окисление фенантрена иодноватым ангидридом проводят в ледяной уксусной кислоте с последующим переводом образовавшегося фенантренхинона обработкой ортофенилендиамином в фенантрофеназин [3].

Отмечая невысокую точность результатов анализов, проводимых по методике Хмелевского и Левина (ошибка результатов анализа — 10—40% атн.), ряд авторов предлагают удалять примеси формальдегидной обработки испытуемого образца [4, 5].

Работая по методике Хмелевского и Левина, мы установили, что окисление фенантрена до фенантренхинона протекает почти количественно и в присутствии примесей, обычно сопутствующих фенантрону, если заменить ледяную уксусную кислоту на 80% водный раствор ее. Это повышает выход фенантренхинона на стадии окисления с 86,5% до 98—99% и одновременно позволяет сократить время окисления с 2,5 до 1,5 часов.

Этот усовершенствованный метод анализа позволил нам успешно контролировать весь процесс подготовки технического фенантрена для озонирования.

При озонировании технического фенантрена в метаноле, антрацен, содержащийся в продукте, окисляется до антрахинона и частично переходит в осадок вместе с диметоксипероксидом, где его содержание достигает 1,5%. При кислотном расщеплении диметоксипероксида весь антрахинон выделяется совместно с дифеновым альдегидом. Избавиться от антрахинона в данном случае можно или очисткой дифенового альдегида, или удалением антрацена из технического фенантрена, подвергаемого озонированию.

Обычно рекомендуется удалять антрацен из технического фенантрена путем обработки его малеиновым ангидридом с предварительной сернокислотной промывкой [6, 7]. При исследовании подготовки технического фенантрена для озонирования нами было показано, что две

последние операции, т. е. сернокислотную промывку и обработку малеиновым ангидридом, наиболее удобно проводить в одну стадию, но при этом поменять порядок загрузки реагентов, что обеспечивает полное удаление всех озонирующихся примесей в техническом фенантрена.

Экспериментальная часть

1. Методика для выполнения анализа на фенантрен

Пробу в количестве 0,3—0,4 г помещают в круглодонную колбу емкостью 500 мл, наливают 40 мл 75% водного раствора уксусной кислоты и вносят 1,2 г иодноватого ангидрида, после чего содержимое колбы выдерживают при кипении с обратным холодильником в течение 1,5 часов. Затем массу охлаждают до 35—40°C, добавляют 25 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и тщательно перемешивают. После 5-минутной выдержки добавляют 100 мл воды и фильтруют через бумажный фильтр с тонким слоем асбеста, используя для промывки колбы и фильтра еще 100 мл воды. Фильтрат количественно переносят в колбу на 500 мл и, добавив 0,8 г ортофенилендиамина дигидрохлорида, кипятят 20—25 мин., затем охлаждают и фильтруют через взвешенный стеклянный фильтр № 2—3, промывают 50 мл воды колбу и осадок, а затем фильтр сушат до постоянного веса при 120°C.

Содержание фенантрена рассчитывают по формуле:

$$\phi = 65 \frac{A}{B},$$

где ϕ — процентное содержание фенантрена в пробе

A — вес осадка на фильтре, в г,

B — вес испытуемой пробы, в г,

65 — расчетный множитель, полученный из стехиометрического с учетом 98% выхода фенантрофеназина.

Данные по составу и результатам анализа искусственных смесей представлены в таблице.

Таблица

| № п. п. | Антрацен, % | Карбазол, % | Фенантрен, % | Найдено фенантрена | | | ошибка % отн. |
|---------|----------------|----------------|-----------------|--------------------|------------------|-------|------------------|
| | | | | % | ошибка % отн. | % | |
| 1 | 42,92 | 42,90 | 14,18 | 14,33 | 1,06 | 14,04 | 0,98 |
| 2 | 25,47 | 43,28 | 31,25 | 30,78 | 1,51 | 29,75 | 4,75 |
| 3 | 26,02 | 26,48 | 47,50 | 46,75 | 1,58 | 47,48 | 0,04 |
| 4 | 14,12 | 15,58 | 70,30 | 70,20 | 0,14 | 69,50 | 1,14 |

II. Подготовка технического фенантрена для озонирования.

Подготовку сырья для озонирования, при использовании фенантреновой фракции, содержащей: фенантрена 70—71%, антрацена 8,3%, карбазола 8—10%, мы проводили следующим образом:

К 1 кг расплавленной фенантреновой фракции добавляли 50 г малеинового ангидрида и производили выдержку при 130°C в течение 1 часа, затем массу охлаждали до 90—95°C и при этой температуре постепенно прибавляли 200 г 90% серной кислоты и при перемешивании выдерживали 40 мин. После расслоения фенантрен отделяли от суль-

фомассы, промывали водой, а затем при 95°C промывали 250 мл 20% раствора NaOH (KOH) и подвергали простой перегонке. Для плавного подъема температуры во время перегонки к фенантрону предварительно добавляли 5% по весу ксилола, что устраняет возможность образования пробок из закристаллизовавшегося продукта.

При перегонке в интервале 320—335°C была отобрана 84% фенантроновая фракция с выходом 75% по весу, в которой содержалась 89% от ресурсов фенантрона в исходном сырье. Анализ всех полученных продуктов проводился по вышеописанному методу. В полученном техническом фенантроне антрацен и карбазол практически отсутствуют.

При однократной перекристаллизации его из этилового спирта в соотношении 1:4 или метанола в соотношении 1:10 получается 92% фенантрена, в котором содержится 66% от ресурсов фенантрона во фракции, взятой для очистки.

Использование при озонировании 84% технического фенантрона, полученного по вышеописанному методу, обеспечивает получение очень чистого диметоксипероксида.

Выводы

1. Предложена упрощенная методика химического метода анализа технического фенантрона.

2. Разработаны условия количественного удаления озонирующихся примесей из технического фенантрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Sauegland. Brennstoff-Chem., 45, 2, 27, 1964.
 2. В. И. Бутакова, Н. Д. Русьянова. Химические продукты коксования углей Востока СССР, вып. 3, 309—314, 1965.
 3. В. И. Хмелевский, И. С. Левин. Промышленность органической химии, 7, 4—5, 241, 1940.
 4. L. Blom, W. J. Vranken. Analyt. Chem., 26, 2, 404, 1954.
 5. В. М. Беднов, Е. А. Сухорукова, В. Н. Новиков. Кокс и химия, № 2, 39, 1964.
 6. Л. Д. Глузман. Кокс и химия, № 2, 39, 1959.
 7. В. М. Беднов, В. Е. Привалов, М. В. Юшкова. Химические продукты коксования углей Востока СССР, вып. 3, 119—126, 1965.
-